

51

Int. Cl. 2:

C 09 B 23-04

10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 35 888 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 35 888

21

Aktenzeichen:

P 24 35 888.1-43

22

Anmeldetag:

25. 7. 74

43

Offenlegungstag:

6. 2. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

26. 7. 73 Japan 84439-73

54

Bezeichnung:

Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe und Verfahren zu deren Herstellung

71

Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara, Kanagawa (Japan)

74

Vertreter:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

72

Erfinder:

Kobayashi, Teruo; Sawaguchi, Hiroshi; Ashigara, Kanagawa (Japan)

DT 24 35 888 A1

**DR. E. WIEGAND    DIPL.-ING. W. NIEMANN**  
**DR. M. KOHLER    DIPL.-ING. C. GERNHARDT**  
MÜNCHEN                                  HAMBURG

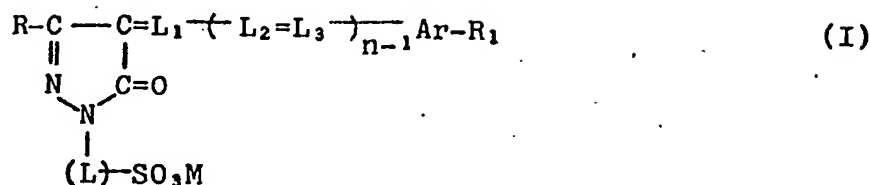
8000 MÜNCHEN 2,  
MATHILDENSTRASSE 12

25. Juli 1974

409886 / 1344

2435888

welche die allgemeine Formel

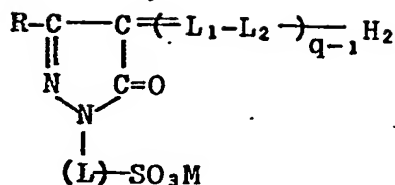


besitzen, worin R eine Alkyl-, Aryl-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl-, Aryloxy-carbonyl-, Carbamoyl-, Arylamino-carbonyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Alkyl-thio-, Mercapto-, Sulfamoyl-, Arylamino-sulfonyl-, Ureyl- oder Thioureylengruppe, Ar eine Arylengruppe, R<sub>1</sub> eine Sulfo-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder Amino-gruppe, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sein können, eine Methingruppe, L eine Alkylengruppe, M ein Wasserstoffatom oder ein salzbildendes Kation und n die Zahlen 1 oder 2 bedeuten. Die Benzyliden- oder Cinnamylidenfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) werden durch Kondensation einer Aldehydverbindung der allgemeinen Formel



und eines Pyrazolonderivates mit einer Sulfoalkylgruppe entsprechend der allgemeinen Formel:

409886/1344



(III)

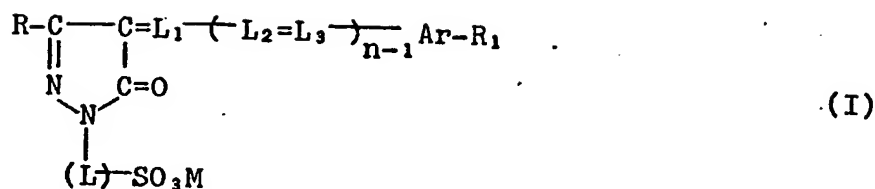
hergestellt, worin R, Ar, R<sub>1</sub>, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L und M die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen und p und q die Zahlen 1 oder 2 darstellen.

Es wurden bereits zahlreiche Untersuchungen bisher hinsichtlich wasserlöslicher Farbstoffe unternommen und zahlreiche Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe mit einer wasserlöslichen Gruppe sind bekannt und beispielsweise in der US-Patentschrift 3 540 887, der britischen Patentschrift 584 609, den US-Patentschriften 3 615 546, 3 544 325 und 3 316 091, den britischen Patentschriften 1 142 697 und 1 120 294 beschrieben. Diese bekannten Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe haben jeweils eine Sulfophenylgruppe in der 1-Stellung des Pyrazolonringes, jedoch besitzen solche Farbstoffe mit einer Sulfophenylgruppe eine unzureichende Löslichkeit im organischen Lösungsmittel, sowie in einer alkalischen Lösung und unzureichendes Auflösungsausmass.

Bei Untersuchungen zur Verbesserung der vorstehenden Fehler wurden Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe mit verbesserten Eigenschaften erhalten, indem eine Sulfoalkylgruppe in die 1-Stellung des Pyrazolonringes eingeführt wird.

Gemäss der Erfindung ergeben sich somit Benzyliden- oder Cinnamylidenfarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel:

2435888



worin R eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Aryloxy-carbonylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Arylamino-carbonylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Mercapto-  
gruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Arylamino-sulfonylgruppe, eine Ureylengruppe oder eine Thioureylengruppe, Ar eine Arylengruppe, R<sub>1</sub> eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Amino-  
gruppe, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub>, die gleich oder unterschiedlich sein können, eine Methingruppe, L eine Alkylengruppe, M ein Wasserstoffatom oder ein salzbildendes Kation und n die Zahlen 1 oder 2 bedeuten.

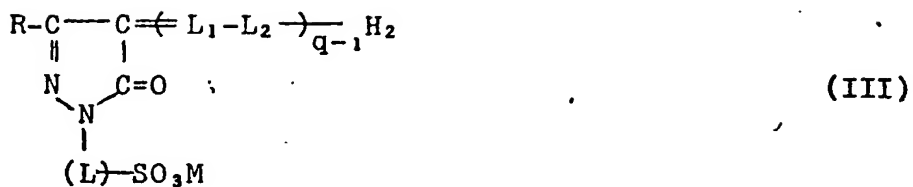
Darüberhinaus ergibt sich auf Grund der Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der Benzyliden- oder Cinnamylidenfarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (I), wobei eine Aldehydverbindung entsprechend der allgemeinen Formel



und ein Pyrazolonderivat mit einer Sulfoalkylgruppe entsprechend der allgemeinen Formel

409886/1344

2435888



kondensiert werden, worin R, R<sub>1</sub>, Ar, L, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel (I) besitzen und p und q die Zahlen 1 oder 2 bedeuten, wobei p den Wert 1 hat und q den Wert 1 hat, wenn n in der allgemeinen Formel (I) den Wert 1 hat, und wobei p den Wert 1 und q den Wert 2 hat oder p den Wert 2 und q den Wert 1 hat, falls n in der allgemeinen Formel (I) den Wert 2 hat.

Die Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe gemäss der Erfindung besitzen die vorstehend angegebene neue Struktur und es wurde gefunden, dass diese Farbstoffe gemäss der Erfindung ganz ausgezeichnete Eigenschaften auf Grund der Strukturmerkmale im Vergleich zu bekannten Farbstoffen besitzen. Wenn beispielsweise die Farbstoffe gemäss der Erfindung in einer Lichtabsorptionsschicht eines photographischen lichtempfindlichen Materials, beispielsweise einer Antihalationsschicht oder einer Strahlungsschutzschicht oder einer Lichtfilterschicht eines photographischen lichtempfindlichen Materials verwendet werden, beispielsweise einer Filterschicht, können die Farbstoffe gemäss der Erfindung mit einer Sulfoalkylgruppe rasch und vollständig aus der photographischen Schicht in den photographischen Behandlungsstufen der Entwicklung im Vergleich zu den vorstehend aufgeführten üblichen Farbstoffen mit einer wasserlöslichen Phenylgruppe in der

1-Stellung des Pyrazolonringes auf Grund der unterschiedlichen Grösse des Farbstoffmoleküls sowie der Unterschiedlichkeit der Diffusionsgeschwindigkeit während der Behandlung entfernt werden. Auch besitzen die Farbstoffe gemäss der Erfindung mit beispielsweise einer Sulfopropylgruppe im Vergleich zu üblichen Farbstoffen mit einer Sulfophenylgruppe solche Merkmale, dass das Verhältnis der Sulfogruppe je Moleküleinheit zunimmt, das Verhältnis des hydrophoben Anteiles abnimmt, so dass der Farbstoff den Träger des lichtempfindlichen photographischen Materials im geringeren Ausmass verfleckt. Weiterhin können im Vergleich zu üblichen Farbstoffen mit einer Sulfophenylgruppe die Farbstoffe gemäss der Erfindung mit einer Sulfoalkylgruppe leicht in Methanol gelöst werden, so dass der Farbstoff ganz ausgezeichnet als Farbstoff für die Harzrückseite ist und für eine grosse Vielzahl von Zwecken eingesetzt werden kann.

Die Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe gemäss der Erfindung werden durch die vorstehend gegebene allgemeine Formel (I) wiedergegeben, worin R eine Alkylgruppe, beispielsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Methylgruppe, eine Äthylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine tert.-Butylgruppe, eine Heptadecylgruppe und dgl., eine Arylgruppe, z. B. eine Phenylgruppe oder eine mit mindestens einem Chloratom, Bromatom, einer Alkylgruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einer Hydroxylgruppe, einer Alkoxygruppe, beispielsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, einer Nitrogruppe, einer Alkoxycarbonylgruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, einer Carboxylgruppe, einer Sulfogruppe, einer Sulfonatgruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, einer Carbamoyl-

gruppe, einer Alkylcarbamoylegruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, einer Arylcarbamoylegruppe, einer Sulfamoylegruppe, einer Aminogruppe, einer Acylaminogruppe, einer Alkylaminogruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkylanteil derselben, einer Arylaminogruppe, einer Alkylthiogruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkylanteil derselben, substituierte Phenylgruppe, eine Carboxylgruppe, beispielsweise eine Carboxylgruppe selbst, eine Carbonatgruppe und dgl., eine Alkoxy-carbonylgruppe, beispielsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, eine Aryloxycarbonylgruppe, eine Carbamoylegruppe, beispielsweise eine Carbamoylegruppe selbst, eine Dimethylcarbamoylegruppe, eine Arylcarbamoylegruppe und dgl., eine Arylaminocarbonylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, eine Aryloxygruppe, eine Aminogruppe, beispielsweise eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, eine Arylamino-Gruppe, eine Acylaminogruppe, beispielsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Acylanteil derselben, eine Sulfonylaminogruppe, eine Ureidogruppe, eine Thioureidogruppe, eine Arylureidogruppe und dgl., eine Alkylthiogruppe, beispielsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, eine Mercaptogruppe, eine Sulfamoylegruppe, eine Arylamino-sulfonylgruppe, eine Ureylengruppe oder eine Thioureylengruppe bedeutet.

Weiterhin bedeutet Ar der allgemeinen Formel eine Arylengruppe, wie eine Phenylengruppe, eine Naphthylengruppe und dgl.

Der Rest  $R_1$  der allgemeinen Formel bedeutet eine



2435888

Sulfogruppe, beispielsweise eine Sulfogruppe selbst, eine Sulfonatgruppe und dgl., eine Carboxylgruppe, beispielsweise eine Carboxylgruppe selbst, eine Carbonatgruppe und dgl., eine Gruppe  $-OR_2$ , beispielsweise eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, beispielsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, oder eine Alkoxygruppe, beispielsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben, die mit mindestens einer Carboxylgruppe, Carbonatgruppe, Sulfogruppe, Sulfonatgruppe, Halogenatom und dgl., substituiert ist, oder eine Gruppe

$-N \begin{matrix} R_3 \\ \diagup \\ R_4 \end{matrix}$ , worin  $R_3$  und  $R_4$ , die gleich oder unterschiedlich

sein können, ein Wasserstoffatom, eine Acylgruppe, eine Alkylgruppe, beispielsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylgruppe, Äthylgruppe, Propylgruppe, Amylgruppe, Dodecylgruppe, und dgl., eine Cycloalkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil derselben - wobei Beispiele für substituierte Alkylgruppen aus einer Cyanalkylgruppe, Sulfoalkylgruppe, Sulfonatoalkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe, Dihydroxyalkylgruppe, Halogenalkylgruppe, Halogenhydroxyalkylgruppe, Carboxyalkylgruppe, Carbonatoalkylgruppe, einer Alkoxycarbonylalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, einer Acylalkylgruppe, einer Acyloxyalkylgruppe, einer Alkoxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, einer Aryloxyalkylgruppe, wie einer Phenoxyalkylgruppe, eine Cyanalkoxyalkylgruppe, eine Dialkylaminoalkylgruppe, eine Alkylarylaminalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, beispielsweise einer Alkylphenylaminoalkylgruppe, eine Acylaminoalkylgruppe, beispielsweise eine Acetylaminalkylgruppe, eine Alkyl-

409886/1344

sulfonylaminoalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Acylacyloxyalkylgruppe, beispielsweise eine Acetylacetoxyalkylgruppe, eine Aryloxyacylalkylgruppe, beispielsweise Phenoxyacetoxyalkylgruppe, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylsulfonylalkylgruppe, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylsulfonyloxyalkylgruppe, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylthioalkylgruppe, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxycarbonyloxyalkylgruppe und dgl., sind - eine Aralkylgruppe, beispielsweise eine Benzylgruppe, eine Phenyläthylgruppe, eine substituierte Aralkylgruppe, beispielsweise eine p-Methoxybenzylgruppe, eine p-Sulfobenzylgruppe, eine p-Sulfophenyläthylgruppe, eine p-Methylphenyläthylgruppe und dgl., eine Arylgruppe beispielsweise eine Phenylgruppe oder eine mit einer Alkylgruppe beispielsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einer Sulfogruppe, einer Carboxylgruppe und dgl, substituierte Phenylgruppe und ähnliche Gruppierungen.

Die Reste  $L_1$ ,  $L_2$  und  $L_3$  der allgemeinen Formel können gleich oder unterschiedlich sein und bedeuten eine Methingruppe, beispielsweise eine Methingruppe selbst oder eine mit einer niedrigen Alkylgruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen substituierte Methingruppe und dgl.

Der Rest L der allgemeinen Formel bedeutet eine Alkylengruppe, beispielsweise eine Alkylengruppe selbst, eine mit einer Methylgruppe, einer Äthylgruppe, einer Phenylgruppe, einer Hydroxylgruppe oder einem Halogenatom substituierte Alkylengruppe oder eine Alkylengruppe mit einer nichtgesättigten Bindung, wobei die Alkylengruppe aus einer zweiwertigen Gruppe mit weniger als insgesamt 5 Kohlenstoffatomen in dem von Substituenten freien Teilen besteht.

Der Rest M der allgemeinen Formel bedeutet ein Wasserstoffatom oder ein Kation, welches ein Salz bildet, bei-

2435888

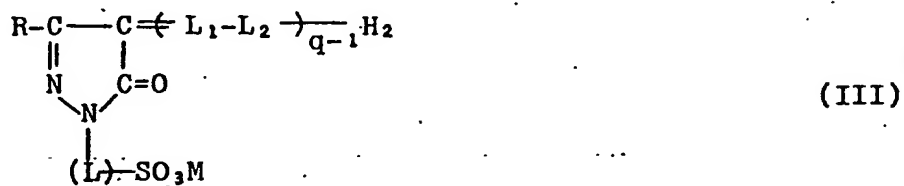
spielsweise ein Alkalisalz, wie das Natriumsalz, Kaliumsalz und dgl., ein Ammoniumsalz, ein Erdalkalisalz, beispielsweise ein Calciumsalz und dgl., ein organisches Aminsatz, beispielsweise ein Triäthylaminsatz, ein sich von Pyridin ableitendes Ammoniumsalz und dgl. und ähnliche Reste.

Der Index n der allgemeinen Formel (I) bedeutet die Zahlen 1 oder 2.

Die Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (I) können durch Kondensation einer Aldehydverbindung entsprechend der allgemeinen Formel



und eines eine Sulfoalkylgruppe enthaltenden Pyrazolon-derivates entsprechend der allgemeinen Formel



hergestellt werden, worin R, Ar, R<sub>1</sub>, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L und M jeweils die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel (I) besitzen und p und q jeweils die Zahlen 1 oder 2 bedeuten, wobei p den Wert 1 und q den Wert 1 haben, falls n die Zahl 1 ist, und wobei p den Wert 1 und q den Wert 2 hat oder q den Wert 1 und p den Wert 2 haben, falls n den Wert 2 hat.

Beispiele für geeignete Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (II) sind Benzaldehyd, Zimtaldehyd

409886/1344

und Derivate dieser Verbindungen, jedoch sind besonders bevorzugte Verbindungen solche Verbindungen mit einer Elektronen liefernden Gruppe in der p-Stellung zu der Carbonylgruppe der Verbindung.

Die Aldehydverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (II) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann die Aldehydverbindung der allgemeinen Formel (II), worin p den Wert 1 hat, nach der Vilsmeier-Haack-Reaktion entsprechend Berichte, Band 60, Seite 119 (1927) hergestellt werden, wobei Dimethylformaldehyd als Formylierungsmittel unter weiterhin Phosphoroxychlorid verwendet werden oder die Verbindung kann nach einer Duff-Reaktion entsprechend Journal of the Chemical Society, 276 (1945) hergestellt werden, wobei Hexamethylentetramin in einem Alkohol unter Zusatz eines Gemisches von Essigsäure und Ameisensäure erhitzt wird. Weiterhin sind verschiedene Verfahren zur Herstellung der Verbindung bekannt, beispielsweise ein direktes Formylierungsverfahren und ein indirektes Verfahren zur Formylierung der Nebenkette durch Oxidation.

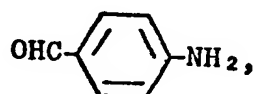
Die Aldehydverbindung der allgemeinen Formel (II), worin p den Wert 2 hat, kann in der gleichen Weise, wie bei der Vilsmeier-Reaktion unter Anwendung von N-Methylanilino-propan(1)-al(3) und Anilin oder Phenol, die mit einer geeigneten Gruppe substituiert sein können, wie in Berichte, Band 91, Seite 850 (1958) beschrieben, hergestellt werden oder die Verbindung kann durch Umsetzung des entsprechenden Aminobenzaldehydes, der substituiert sein kann, und Paraldehyd entsprechend Berichte, Band 61, Seite 2074 (1928) hergestellt werden. Darüberhinaus kann die vorstehende Verbindung durch Umsetzung eines substituierten Benzaldehydes und Irenal (Phosphoranverbindung mit einer Phosphoriren-Atomgruppierung und einem hiermit konjugierten Aldehyd) hergestellt werden.

2435888

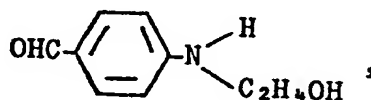
Die vorstehenden Aniline und Phenole, die substituiert sein können, sind in der organischen Chemie bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Typische Beispiele für Aldehydverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (II) sind nachfolgend aufgeführt:

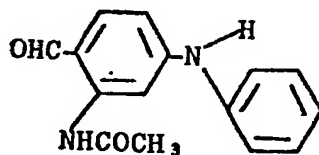
II-1



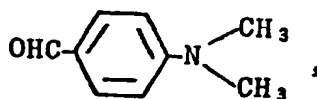
II-2



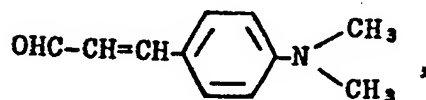
II-3



II-4

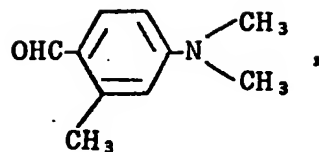


II-5

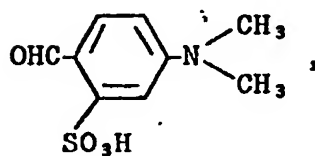


409886/1344

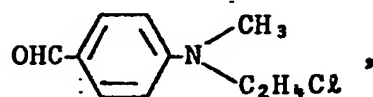
II-6



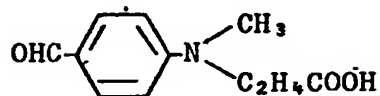
II-7



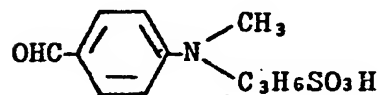
II-8



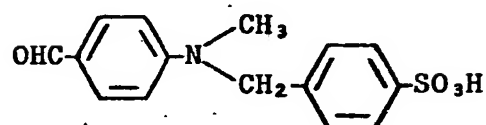
II-9



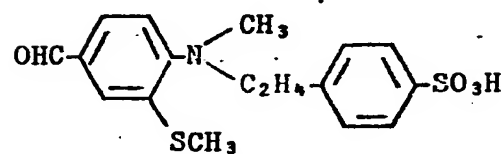
II-10



II-11

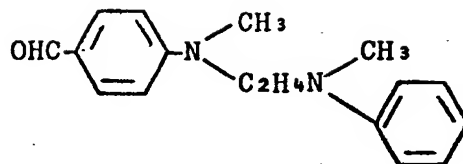


II-12

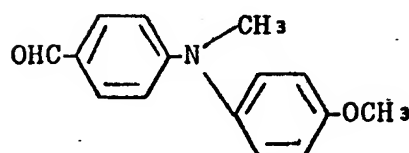


2435888

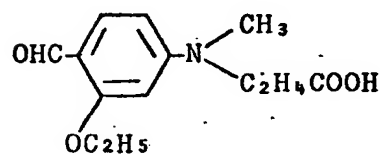
II-13



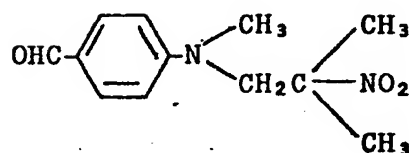
II-14



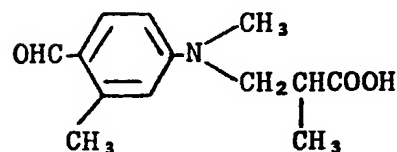
II-15



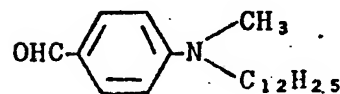
II-16



II-17



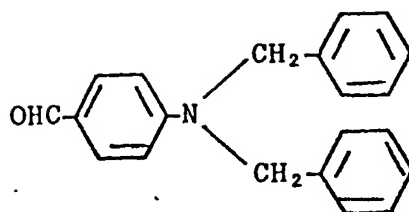
II-18



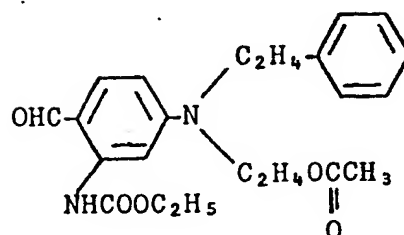
409886/1344

2435888

II-19



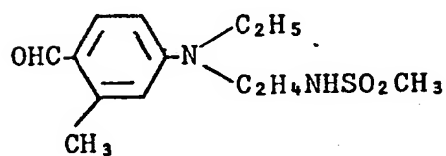
II-20



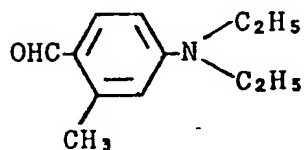
II-21



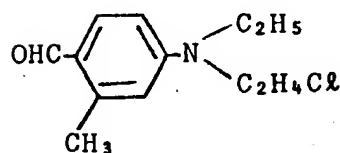
II-22



II-23



II-24

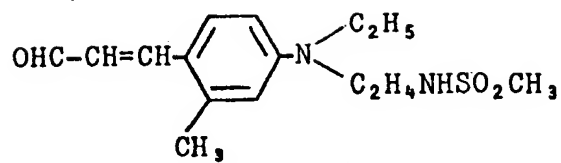


409886/1344

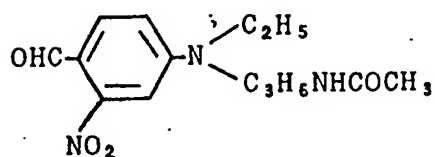


2435888

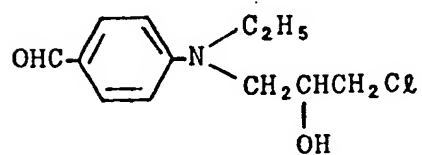
II-25



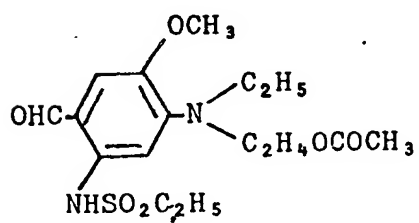
II-26



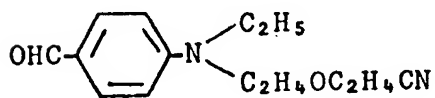
II-27



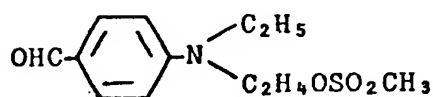
II-28



II-29



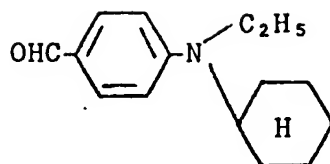
II-30



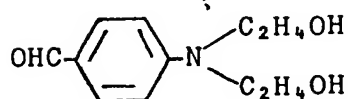
409886/1344

2435888

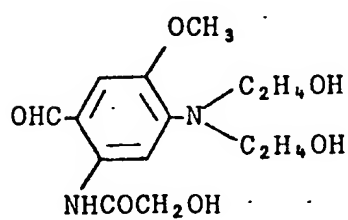
II-31



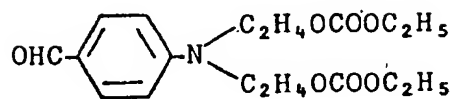
II-32



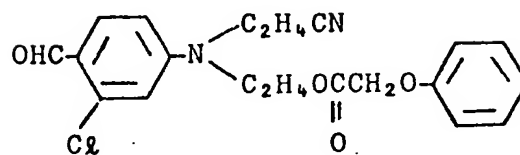
II-33



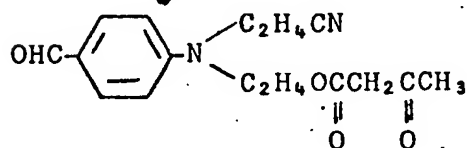
II-34



II-35



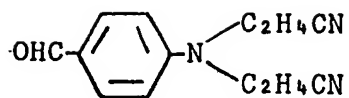
II-36



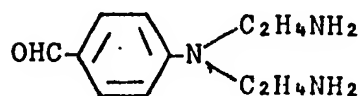
409886/1344

2435888

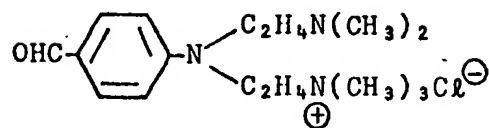
II-37



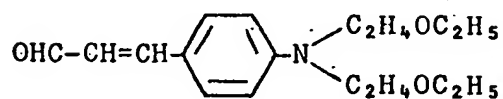
II-38



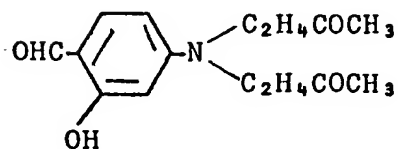
II-39



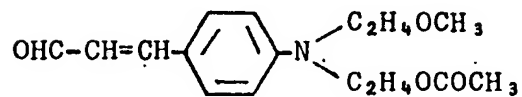
II-40



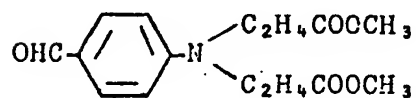
II-41



II-42



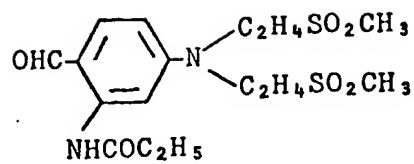
II-43



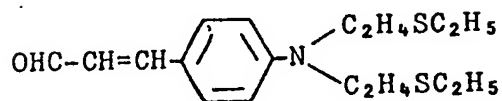
409886/1344

2435888

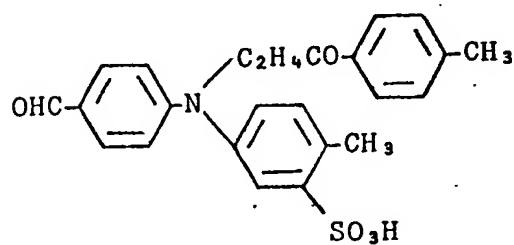
II-44



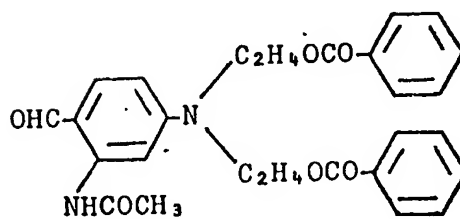
II-45



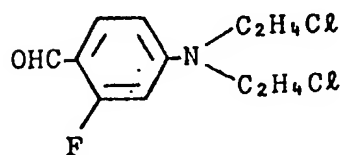
II-46



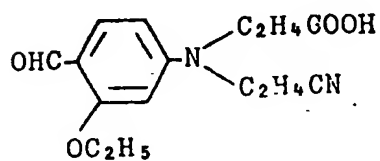
II-47



II-48

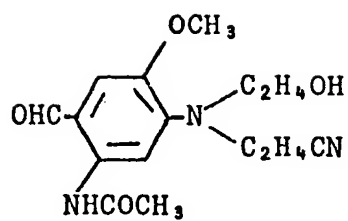


II-49

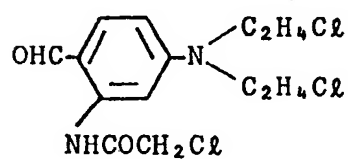


2435888

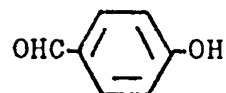
II-50



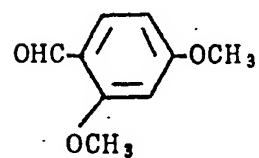
II-51



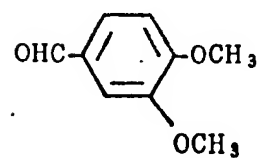
II-52



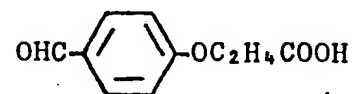
II-53



II-54

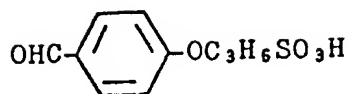


II-55

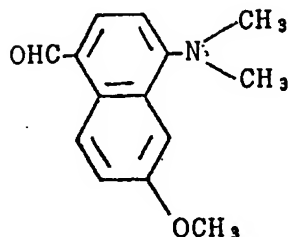


409886 / 1344

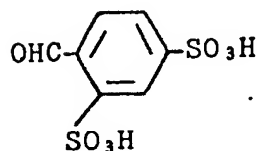
II-56



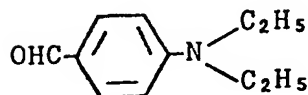
II-57



II-58



II-59



Auch die Zwischenprodukte der allgemeinen Formeln, worin q den Wert 1 hat, können durch Kondensation verschiedener Sulfoalkylhydrazine mit entsprechend substituierten oder unsubstituierten Ketocarbonsäureestern, wie Acetessigester, Benzoylessigsäureester und dgl. nach den üblicherweise auf dem Farbstoffgebiet angewandten chemischen Methoden hergestellt werden. Die Zwischenprodukte können weiterhin durch Bildung des Pyrazolonkernes aus

Hydrazin und einem entsprechend substituierten oder unsubstituierten Ketocarbonsäureester nach dem üblicherweise in der Farbstoffchemie angewandten Verfahren und anschließende Substituierung des Wasserstoffatoms in der 1-Stellung der Pyrazolonringes durch ein Alkansulton, beispielsweise Propansulton, Butansulton und dgl., hergestellt werden.

Die Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (III), worin q den Wert 2 hat, können durch Kondensationsreaktion der Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (III), worin q den Wert 1 hat, mit einem Dialkylketon, einem Alkylarylketon oder einem aliphatischen Aldehyd unter Anwendung der dem Fachmann üblichen Verfahren hergestellt werden.

In der Praxis kann das Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (III), worin q den Wert 1 hat, R die Bedeutung COOH, L die Bedeutung  $-(CH_2)_3-$ , und M den Wert H hat, beispielsweise ein 1-Sulfopropyl-3-carboxy-5-pyrazolon durch Erhitzen von Oxalessigsäureäthylester-Natriumsalz und Sulfopropylhydrazin in einer wässrigen Alkalihydroxidlösung entsprechend Annalen der Chemie, Band 294, Seite 232 (1886) hergestellt werden oder kann nach dem Verfahren von Seitaro Yamaguchi, Jikken Yuki Kagaku (Experimental Organic Chemistry), Seite 812 (1954), Nankodo K.K., hergestellt werden. In einem Beispiel der Praxis wird Hydrazinhydrat langsam zu einer Äthanolösung von Oxalessigsäureäthylester unter Rühren bei Raumtemperatur (etwa 20 bis 30° C) zur Bildung von 3-Äthoxycarbonyl-5-pyrazolon zugesetzt und dann wird das Produkt in wässriger Natriumhydroxidlösung unter Rühren zur Bildung von 3-Carboxy-5-pyrazolon erhitzt. Dann wird durch Erhitzen des auf diese Weise hergestellten Pyrazolons und 1,2-Oxathioran-2,2-dioxid (sogenannten Propansulton) auf 130° C in einem Öl-

2435888

bad unter Rühren das 1-Sulfopropyl-3-carboxy-5-pyrazolon erhalten. Weiterhin kann 1-Sulfopropyl-3-methyl-5-pyrazolon aus Acetessigsäureäthylester und Sulfopropylhydrazin entsprechend Journal of the American Chemical Society, Band 70, Seite 1980 (1948) hergestellt werden. Darüberhinaus kann 3-Amino-1-sulfobutyl-5-pyrazolon aus beispielsweise Cyanessigsäureester und Sulfobutylhydrazin unter Anwendung des Verfahrens von Organic Syntheses, Band 28, Seite 87 (1948) hergestellt werden. Weiterhin kann 3-Amino-1-sulfobutyl-5-pyrazolon durch Kondensation beispielsweise des Malonsäureester-monoimidoäthers und Sulfobutylhydrazin in Gegenwart von Natriumalkoholat unter Erhitzen hergestellt werden, wie in Journal of the American Chemical Society, Band 66, Seite 1849 (1944) beschrieben ist. Auch das 3-Hydroxy-1-sulfopropyl-5-pyrazolon kann nach dem Verfahren gemäss Journal of the American Chemical Society, Band 65, Seite 51 (1943) hergestellt werden, wobei beispielsweise 3-Imino-5-pyrazolonimid aus Cyanacetylchlorid und Sulfopropylhydrazin hergestellt wird und durch Hydrolyse des Produktes die gewünschte Verbindung erhalten wird. Weiterhin kann 3-Phenyl-1-sulfopropyl-5-pyrazolon nach dem Verfahren gemäss Annalen der Chemie, Band 352, Seite 158 (1907) hergestellt werden, so das beispielsweise die vorstehende Verbindung durch Erhitzen von Benzoylessigsäureäthylester und Sulfopropylhydrazin in Gegenwart eines Alkalihydroxids unter Rühren hergestellt wird und weiterhin kann die substituierte Phenylverbindung derselben in gleicher Weise unter Anwendung eines substituierten Benzoylessigsäureesters erhalten werden. Auch 3-Acylaminopyrazolone können nach dem Verfahren gemäss Journal of the American Chemical Society, Band 66, Seite 1854 (1944) hergestellt werden. Weiterhin kann 3-Ureidopyrazolon oder 3-Thioureidopyrazolon nach dem Verfahren

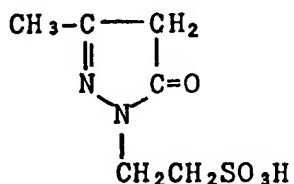
409886/1344



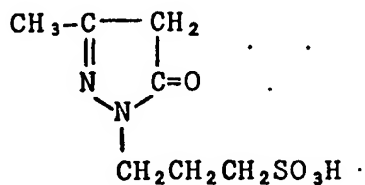
entsprechend Journal of the American Chemical Society,  
Band 64, Seite 2136 (1942) hergestellt werden.

Typische Beispiele für Pyrazolonderivate entsprechend  
der allgemeinen Formel (III), die durch Anwendung der  
vorstehend geschilderten Verfahren hergestellt werden  
können, sind nachfolgend angegeben:

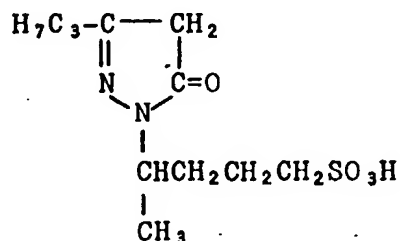
III-1



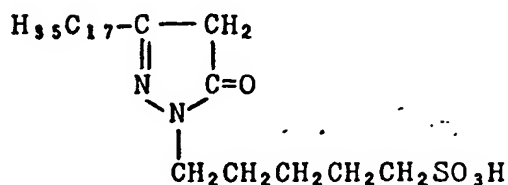
III-2



III-3

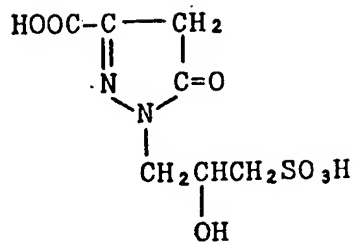


III-4

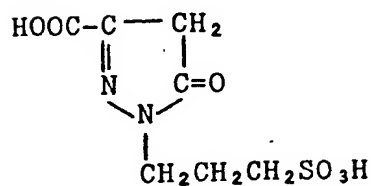


2435888

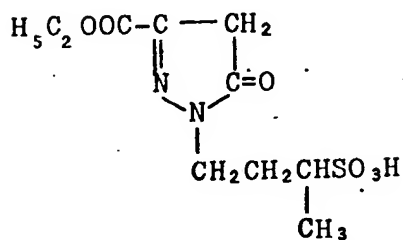
III-5



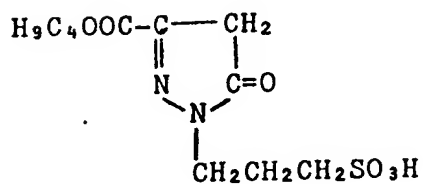
III-6



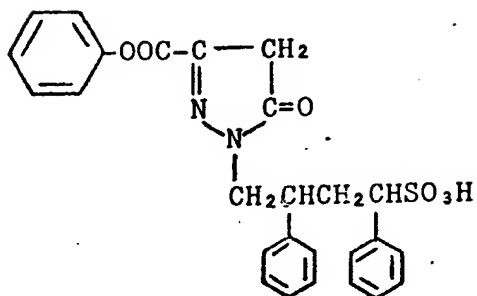
III-7



III-8

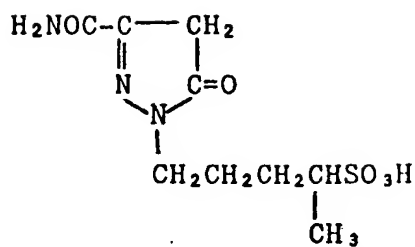


III-9

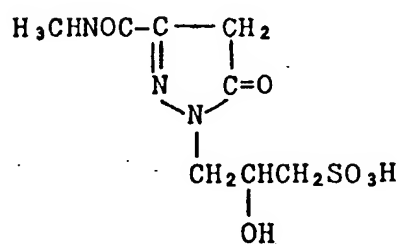


2435888

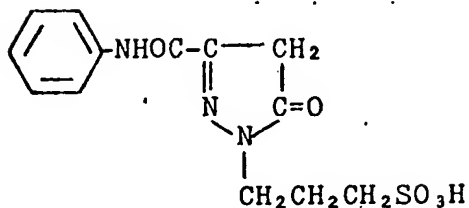
III-10



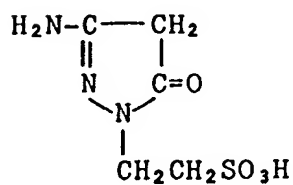
III-11



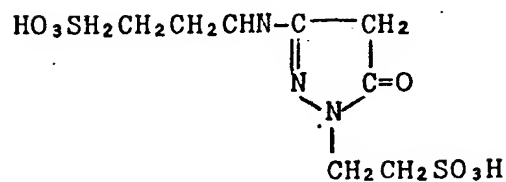
III-12



III-13



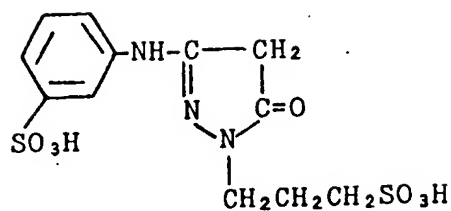
III-14



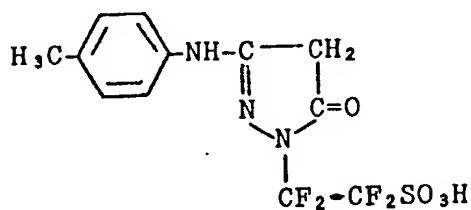
409886/1344

2435888

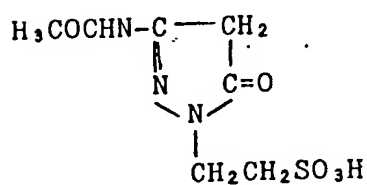
III-15



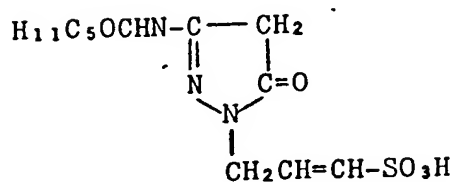
III-16



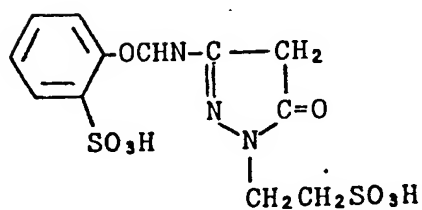
III-17



III-18



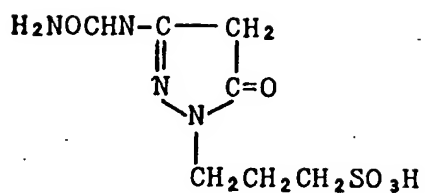
III-19



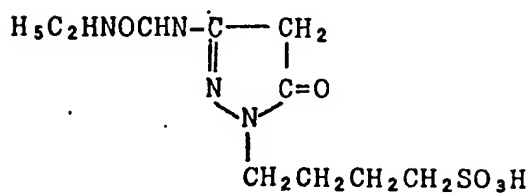
409886 / 1344

2435888

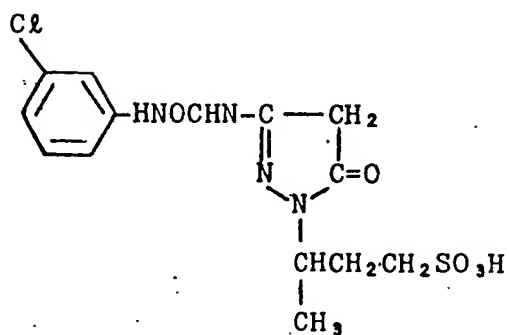
III-20



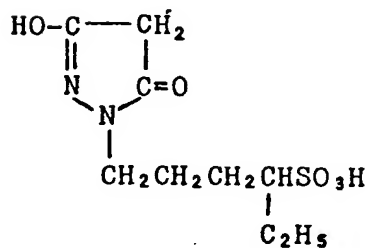
III-21



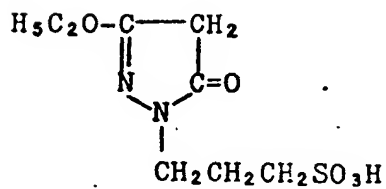
III-22



III-23



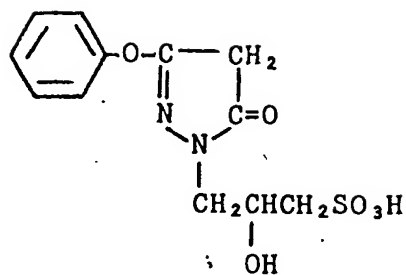
III-24



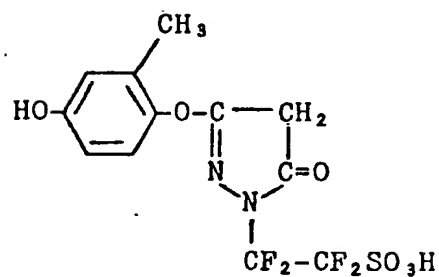
409886 / 1344

2435888

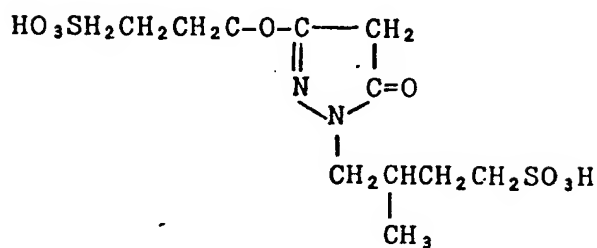
III-25



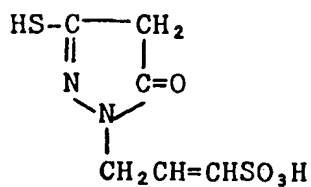
III-26



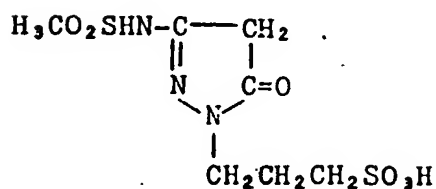
III-27



III-28



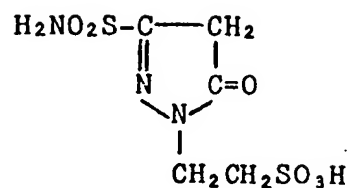
III-29



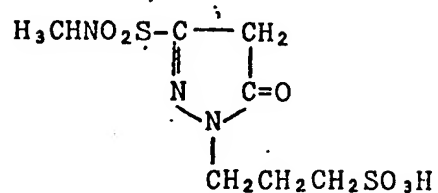
409886 / 1344

2435888

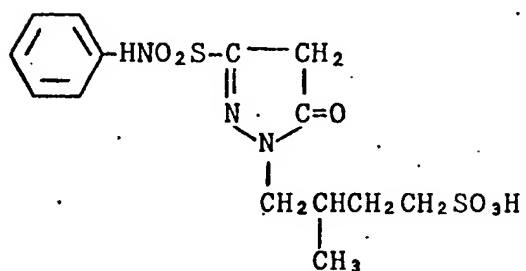
III-30



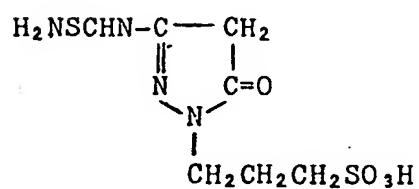
III-31



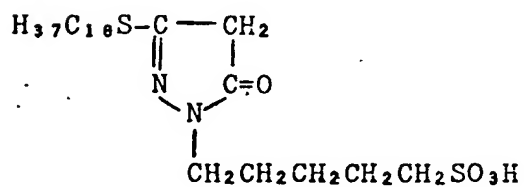
III-32



III-33



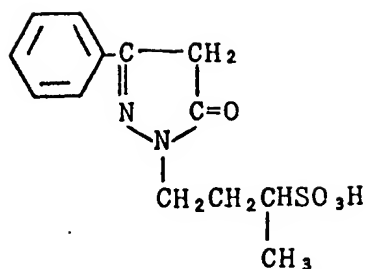
III-34



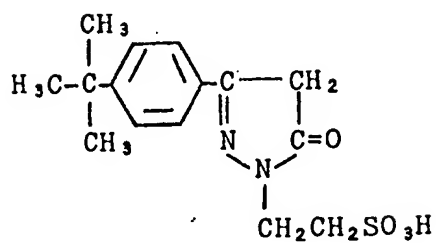
409886 / 1344

2435888

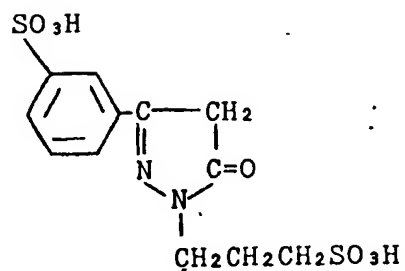
III-35



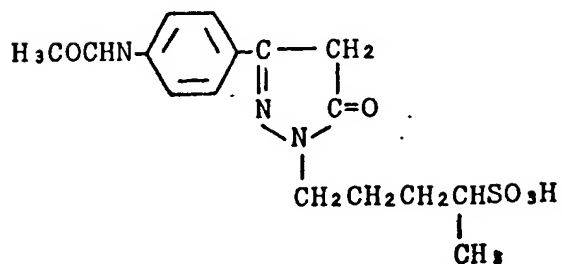
III-36



III-37



III-38

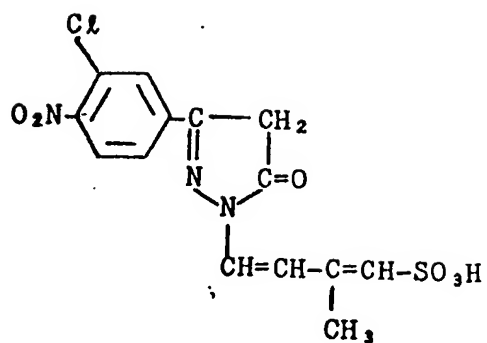


409886/1344

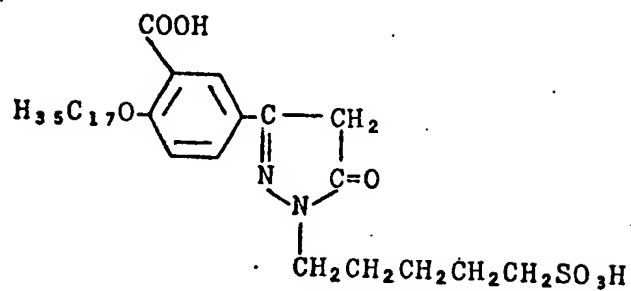


2435888

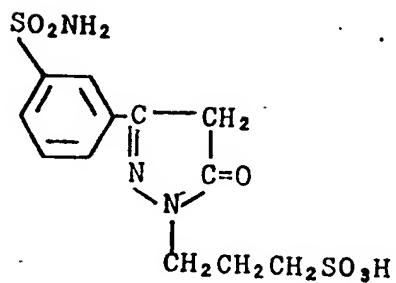
III-39



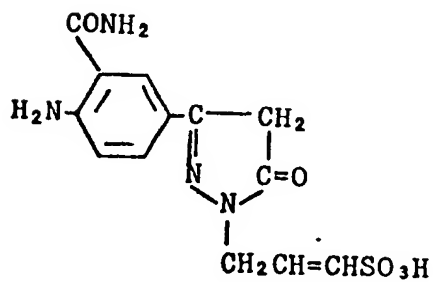
III-40



III-41

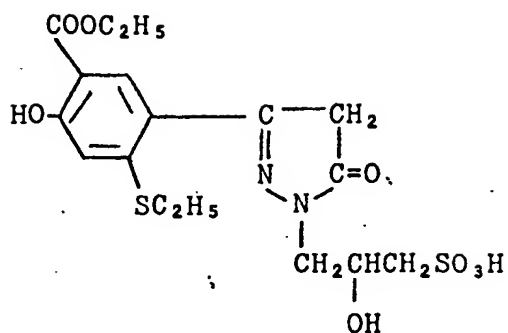


III-42

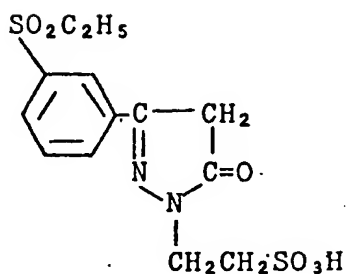


409886 / 1344

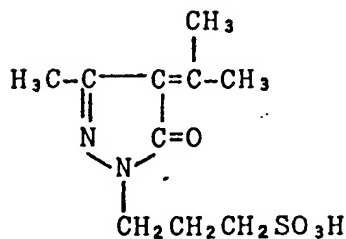
III-43



III-44

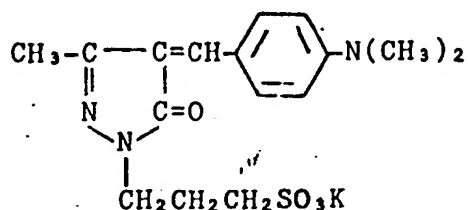


III-45



Typische Beispiele für Farbstoffe gemäss der Erfindung der allgemeinen Formel (I) sind nachfolgend zusammen mit dem Absorptionseigenschaften der Farbstoffe angegeben.

I-1

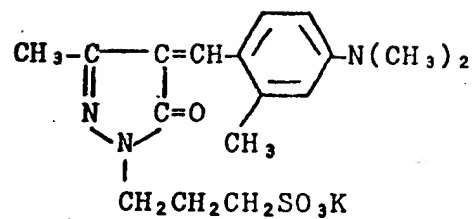


$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 488 \text{ m}\mu$

409886 / 1344

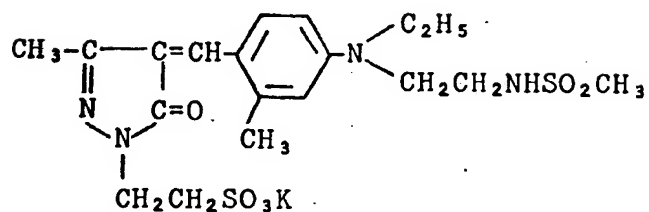
2435888

I-2



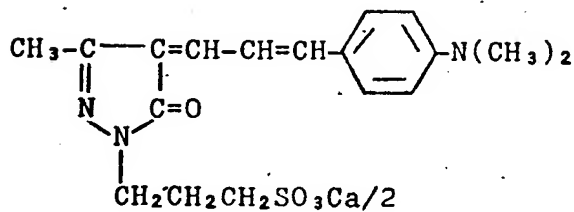
$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 501 \text{ m}\mu$

I-3



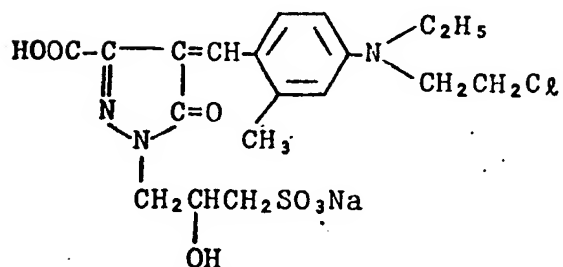
$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 498 \text{ m}\mu$

I-4



$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 547 \text{ m}\mu$

I-5

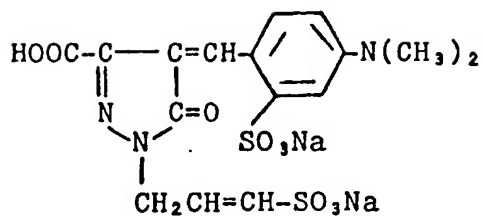


$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 516 \text{ m}\mu$

409886/1344

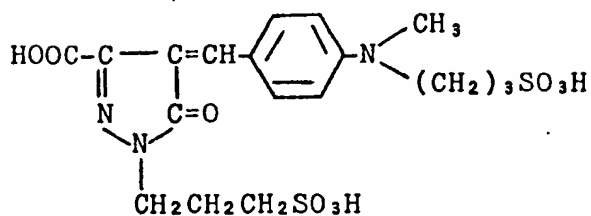
2435888

I-6



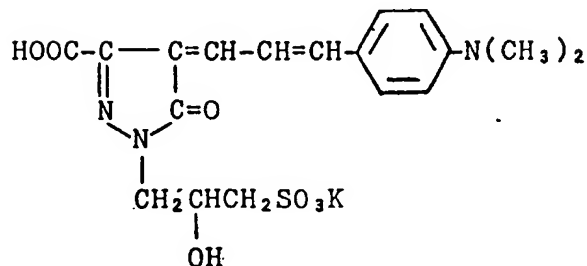
$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 506 \text{ m}\mu$

I-7



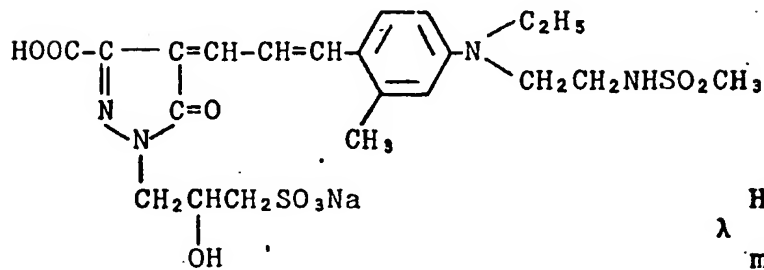
$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 524 \text{ m}\mu$

I-8



$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 601 \text{ m}\mu$

I-9

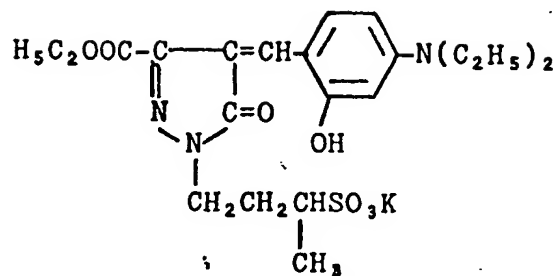


$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 606 \text{ m}\mu$

409886/1344

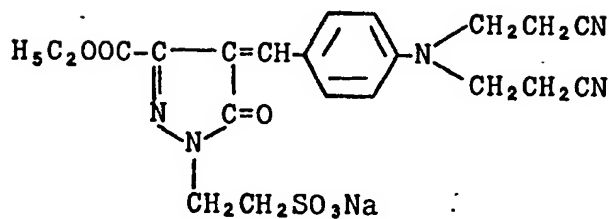
2435888

I-10



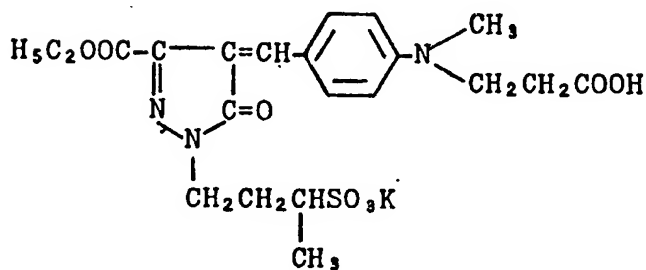
$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 513 \text{ m}\mu$

I-11



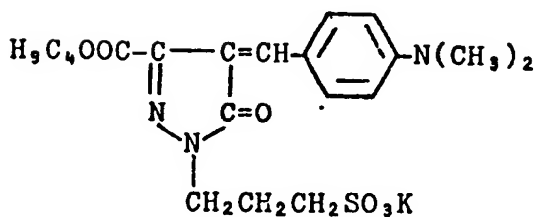
$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 527 \text{ m}\mu$

I-12



$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 520 \text{ m}\mu$

I-13

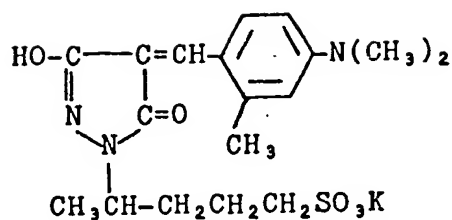


$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 523 \text{ m}\mu$

409886/1344

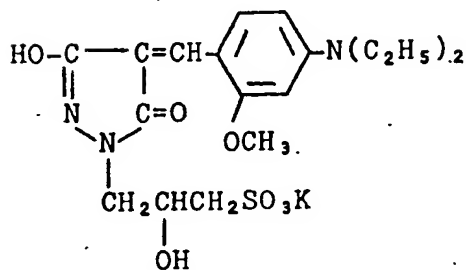
2435888

I-14



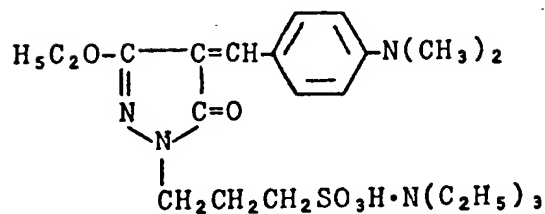
$$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ m}\mu$$

I-15



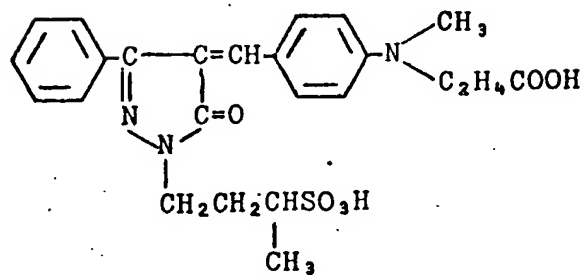
$$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 490 \text{ m}\mu$$

I-16



$$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 468 \text{ m}\mu$$

I-17

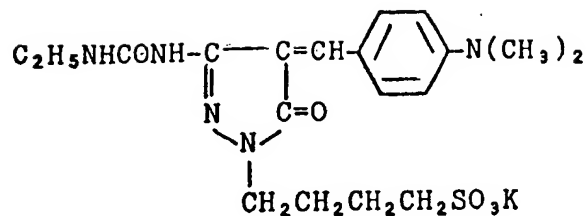


$$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ m}\mu$$

409886/1344

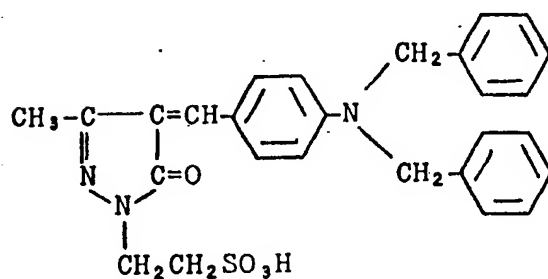
2435888

I-18



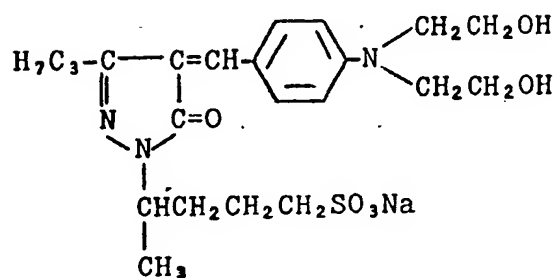
$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 480 \text{ m}\mu$

I-19



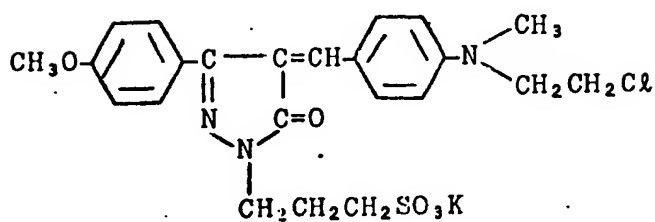
$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 502 \text{ m}\mu$

I-20



$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 494 \text{ m}\mu$

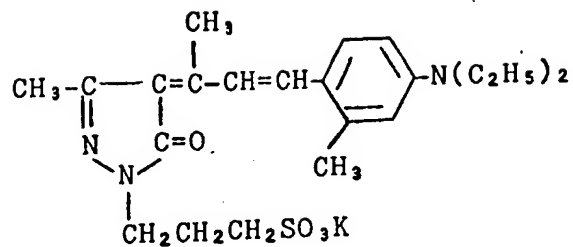
I-21



$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 485 \text{ m}\mu$

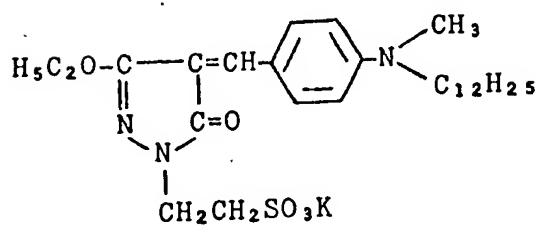
409886/1344

I-22



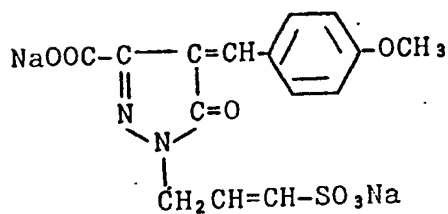
$$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 575 \text{ m}\mu$$

I-23



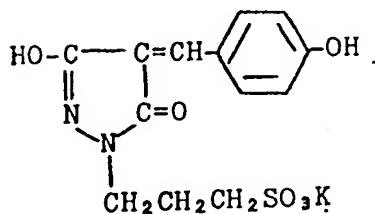
$$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 470 \text{ m}\mu$$

I-24



$$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 379 \text{ m}\mu$$

I-25

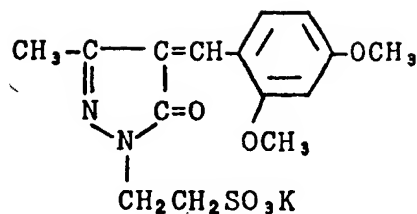


$$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 358 \text{ m}\mu$$



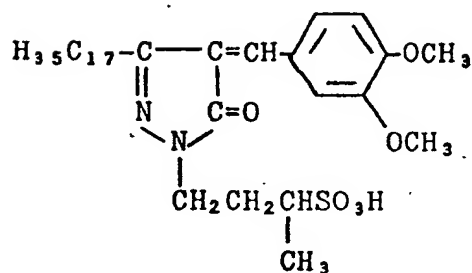
2435888

I-26



$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 400 \text{ m}\mu$

I-27



$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 397 \text{ m}\mu$

Es ist vorteilhaft, die Kondensationsreaktion in einem Lösungsmittel mit Eignung zur Auflösung des Ausgangsmaterialien durchzuführen. Beispiele für geeignete, bei der Umsetzung einzusetzende Lösungsmittel umfassen Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol und dgl., Äthylenglykolmonoalkyläther, wie Äthylen-glykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylen-glykolmonobutyläther und dgl., Amide, wie Acetamid, Di-methylformamid und dgl., Äther, wie Dioxan und dgl., Di-methylsulfoxid, Chloroform und organische Säuren, wie Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure und dgl. Diese Lösungs-mittel können einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

409886/1344

Die Menge des Lösungsmittels kann günstigerweise im Bereich von 0 bis etwa 50 Gew.teilen und vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 Gew.teilen, bezogen auf 1 Gew.-teil der Menge des Ausgangsmaterialien, betragen.

Die Kondensationsreaktion kann über einen weiten Temperaturbereich von etwa Raumtemperatur, beispielsweise etwa 20 bis 30° C, bis etwa zum Siedepunkt des einzusetzenden Lösungsmittels durchgeführt werden. Es ist wirksam zur Beschleunigung der Reaktion, Pyridin, Piperidin, Diäthylamin, Triäthylamin, Ammoniakgas, Kaliumacetat und dgl., d. h. basische Mittel, zum dem Reaktionssystem zuzugeben. Die geeignete Menge dieser Beschleuniger liegt im Bereich von etwa 0 bis etwa 20 Gew.teilen, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.teilen, auf 1 Gew.teil der Menge der Ausgangsmaterialien. Der erforderliche Zeitraum zur Beendigung der Reaktion beträgt üblicherweise etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden. Auch wird es bevorzugt, dass das Mischverhältnis der Aldehydverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (II) zu dem Pyrazolon-derivat entsprechend der allgemeinen Formel (III) im Bereich einer äquimolaren Menge bis zu einer etwa 3fach so grossen Menge wie die äquimolare Menge beträgt.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung im einzelnen. Falls nichts anderes angegeben ist, sind sämtliche Teile, Prozentsätze, Verhältnisse und dgl. auf das Gewicht bezogen.

#### Beispiel 1

Herstellung des Farbstoffes I-1:

In einem Gemisch aus 14 ml Triäthylamin und 100 ml Isopropanol wurden 22 g 3-Methyl-1-sulfopropyl-5-pyrazolon entsprechend Formel III-2 gelöst und nach Zusatz zu der

Lösung von 31,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd der Formel II-4 und anschliessend 6 ml Essigsäure wurde das Gemisch während 3 Stunden unter Erhitzen auf etwa 80 bis 85° C gerührt. Anschliessend wurde eine Lösung von 9,8 g Kaliumacetat in 80 ml Methanol zu dem Reaktionsgemisch zugesetzt und anschliessend unter Erhitzen während 30 Minuten gerührt und dann abgekühlt, wobei sich Niederschläge bildeten, so dass das Rühren des Reaktionssystem schwierig wurde. Methanol wurde zu dem Reaktionssystem zur Durchführung der Kristallisation zugesetzt und es wurden 15 g orange Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 266 bis 268° C erhalten. Die wässrige Lösung des dadurch erhaltenen Farbstoffes war orange-gelb und die maximale Absorptionswellenlänge betrug 488 mμ.

#### Beispiel 2

##### Herstellung des Farbstoffes I-3:

In einem Gemisch aus 17 ml Triäthylamin und 70 ml Methanol wurden 22 g 3-Methyl-1-sulfoäthyl-5-pyrazolon entsprechend Formel III-1 gelöst und nach Zusatz zu der Lösung einer Lösung aus 50 ml Methanol, 15 ml Essigsäure und 29 g (4-(N-Äthyl-N-methylsulfonylaminoäthyl)-amino-2-methylbenzaldehyd entsprechend Formel II-22 wurde das Gemisch am Rückfluss unter Rühren während etwa 2,5 Stunden erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 9,8 g Kaliumacetat in 80 ml Methanol zu dem Reaktionsgemisch zugesetzt und anschliessend während 30 Minuten unter Erhitzen und Abkühlung gerührt. Der dabei gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und gut mit Äthylacetat gewaschen. Wenn die hierbei erhaltenen Kristalle aus Methanol umkristallisiert wurden, wurden 27 g rot-orange Kristalle des gewünschten Farbstoffes mit einem Schmelzpunkt von 260° C (Zer-

setzung) erhalten. Die wässrige Lösung des Farbstoffes hatte orange Farbe und die maximale Absorptionswellenlänge betrug 498 m $\mu$ .

#### Beispiel 3

Herstellung des Farbstoffes I-7:

In einem Gemisch von 15 ml Piperidin und 90 ml Methanol wurden 25 g 3-Carboxy-1-sulfopropyl-5-pyrazolon entsprechend Formel III-6 unter Erhitzen auf 50° C gelöst und weiterhin zu der Lösung eine Lösung von 26 g p-(N-Methyl-N-sulfopropyl)-aminobenzaldehyd der Formel II-10 in 100 ml Methanol zugesetzt und dann 20 ml Essigsäure zugegeben, worauf das Gemisch unter Rühren während 3 Stunden am Rückfluss erhitzt wurde. Anschliessend wurde etwa die Hälfte des Lösungsmittels unter verringertem Druck abdestilliert. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, gut mit Äthylacetat gewaschen und aus Methanol umkristallisiert, wobei 13 g orange-rote Kristalle des gewünschten Farbstoffes erhalten wurden. Die wässrige Lösung des dabei erhaltenen Farbstoffes hatte orange-rote Farbe und die maximale Absorptionswellenlänge derselben betrug 524 m $\mu$ .

#### Beispiel 4

Herstellung des Farbstoffes I-9:

In 40 ml Methanol wurden 2,3 g 3-Carboxy-1-(2-hydroxy-3-sulfopropyl)-5-pyrazolon entsprechend Formel III-5 dispergiert und nach Zusatz zu der Lösung einer Lösung von 2,9 g 4-(N-Äthyl-N-methylsulfonylaminoäthyl)-amino-2-methylzimaldehyd der Formel II-25 und anschliessend von 7 ml Eisessig wurde das Gemisch auf einem Dampfbad

während etwa 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Dann wurden 5 ml einer wässrigen Lösung von 1,4 g Natriumacetat-tri-hydrat zu dem Reaktionsgemisch zugegeben und anschlies-send 5 Minuten am Rückfluss erhitzt und dann das Gemisch mit Eis gekühlt. Die dabei gebildeten dunklen schwarzen Kristalle wurden abfiltriert, gut mit Äthanol und dann mit Aceton gewaschen und getrocknet, wobei 2,0 g purpur-rote Kristalle des gewünschten Farbstoffes erhalten wurden. Die wässrige Lösung des Farbstoffes war pupurrot und die maximale Absorptionswellenlänge derselben betrug 606  $\mu$ .

#### Beispiel 5

##### Herstellung des Farbstoffes I-13:

In einem Gemisch aus 2 ml Triäthylamin und 50 ml Methylcellosolve wurde 3,1 g 3-Butoxycarbonyl-1-sulfo-propyl-5-pyrazolon entsprechend Formel III-8 gelöst und nach Zusatz zu der Lösung einer Lösung von 1,6 g p-Di-methylaminobenzaldehyd der Formel II-4 in 3 ml Eisessig wurde das Gemisch während 2 Stunden unter Erhitzen auf 85 bis 90° C gerührt. Dann wurde eine Lösung von 1,0 g Kaliumacetat in 10 ml Methanol zu dem Reaktionsgemisch zugesetzt und das Gemisch weiterhin während 30 Minuten bei 70° C gerührt. Wenn das Reaktionsgemisch übernacht in Eisschrank stehengelassen wurde, bildeten sich Kri-stalle, welche abfiltriert, gut mit Äthylacetat gewaschen und getrocknet wurden, so dass 2,5 g g orange-rote Kri-stalle des gewünschten Farbstoffes erhalten wurden. Die wässrige Lösung des Farbstoffes war orange-rot und die maximale Absorptionswellenlänge derselben betrug 523  $\mu$ .

### Beispiel 6

Herstellung des Farbstoffes I-17:

In 3 ml Eisessig wurden 1,6 g 4-(N-Methyl-N-carboxy-äthyl)-aminobenzaldehyd der Formel II-9 bei 70 bis 80° C gelöst und nach Zusatz zu der Lösung von 2,8 g 3-Phenyl-1-(3-sulfobutyl)-5-pyrazolon der Formel III-35 und anschliessend 1,0 g Kaliumacetat wurde das Gemisch auf eine Innentemperatur von 95 bis 105° C während 1 Stunde erhitzt. Dann wurden 30 ml Isopropylalkohol zu dem Reaktionsgemisch zugefügt und die dabei gebildeten Kristalle abfiltriert. Die Kristalle wurden auf Aluminiumoxid in einem Glastrichter gebracht, durch darüber strömendes Äthylacetat und anschliessend Methanol gelöst, wobei die Lösungsmittel, die die gewünschten Farbstoffkristalle gelöst hatten, gesammelt wurden, worauf dann die Lösungsmittel unter verringertem Druck abgedampft wurden und 1,2 g orange Kristalle des Farbstoffes erhalten wurden. Die wässrige Lösung des Farbstoffes hatte orange Farbe und die maximale Absorptionswellenlänge derselben betrug 500 mμ.

### Beispiel 7

Herstellung des Farbstoffes I-22:

Zu einem Gemisch aus 50 ml Methanol und 8 ml Essigsäure wurden 36 g des Triäthylaminsalzes von 4-Isopropyliden-3-methyl-1-sulfopropyl-5-pyrazolon der Formel III-4 und 20 g 4-N,N-Diäthylamino-2-methylbenzaldehyd der Formel II-23 zugesetzt und das Gemisch während 90 Minuten unter Rühren erhitzt. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich von orange-rot zu purpur-rot. Dann wurde eine

Lösung von 10 g Kaliumacetat in 40 ml Methanol zu dem Reaktionsgemisch zugesetzt und nach 5 Minuten abgekühlt. Die dabei gebildeten Kristalle wurden gesammelt, gut mit Äthanol gewaschen und getrocknet, so dass 12 g purpurrote Kristalle des gewünschten Farbstoffes erhalten wurden. Die maximale Absorptionswellenlänge des Farbstoffes in der wässrigen Lösung betrug 575 mμ.

#### Beispiel 8

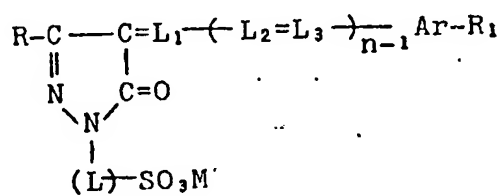
Herstellung des Farbstoffes I-27:

In einem Gemisch aus 50 ml Dioxan und 2 ml Piperidin wurden 4,4 g 3-Heptadecyl-1-(5-sulfopentyl)-5-pyrazolon der Formel III-4 gelöst und nach Zusatz zu der Lösung einer Lösung von 1,7 g 3,4-Dimethoxybenzaldehyd der Formel II-54 in 5 ml Methanol wurde das Gemisch während 2 Stunden unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 1 g Kaliumacetat in 8 ml Methanol zu dem Reaktionsgemisch zugegeben und das erhaltene Gemisch weiterhin während 15 Minuten unter Erhitzen gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und übernacht stehengelassen. Die dabei gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet, wobei 3,7 g gelbe Kristalle des gewünschten Farbstoffes erhalten wurden. Die Farbe der Lösung des Farbstoffes in Äthanol war gelb und die maximale Absorptionswellenlänge derselben betrug 397 mμ.

#### Beispiel 9


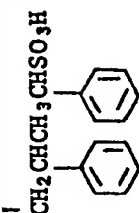

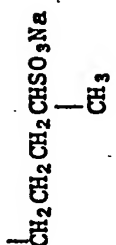
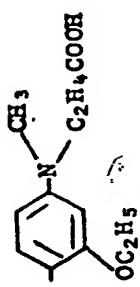
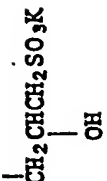
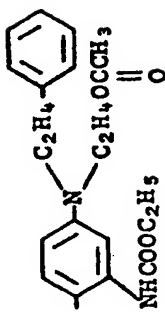

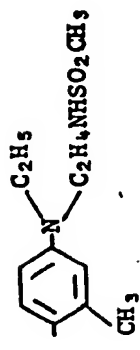

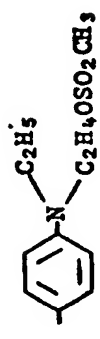
Die in der folgenden allgemeinen Formel und in der folgenden Tabelle angegebenen Farbstoffe wurden durch Kon-

densation in gleicher Weise der entsprechenden Aldehydverbindungen der allgemeinen Formel (II) und der entsprechenden Pyrazolonderivate der allgemeinen Formel (III) erhalten und die Farben der durch die Farbstoffe gefärbten Gelatinefilme sind in der gleichen Tabelle angegeben. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe gemäss der Erfindung konnten rasch in einer wässrigen, Sulfitionen enthaltenden Lösung entfärbt werden, beispielsweise in einer wässrigen Lösung von beispielsweise Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Kaliumsulfit, Natriumbisulfit, Hydrosulfit und dgl.

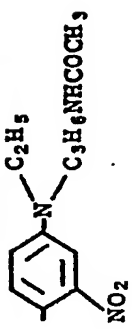
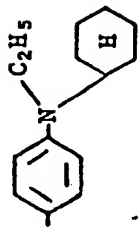
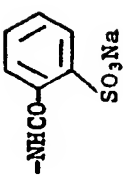
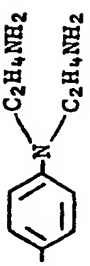

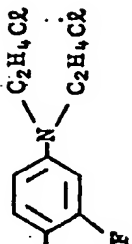




Tabelle

Farb- stoff	Ausgangsmateria- lien (Formel (II) + Formel (III))	R	(L)-SO <sub>2</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub> -	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gela- tine- films
I-28	II-1 + III-9			-CH-		rot- orange
I-29	II-13 + III-10	-CONH <sub>2</sub>		-CH-		ebenso
I-30	II-20 + III-11	-CONHCH <sub>3</sub>		-CH-		ebenso
I-31	II-25 + III-11	-CONHCH <sub>3</sub>		-CH-CH=CH-		ebenso
I-32	II-30 + III-12	-CONH-		-CH-		ebenso

Farbstoff	Ausgangsmaterialien (Formel (II)) + Formel (III)	R	(L)-SO <sub>2</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub>	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gelatine Filme
I-33	II-36 + III-13	-NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	=CH-		Orange
I-34	II-42 + III-14	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	=CH-CH=CH-		ebenso
I-35	II-47 + III-15		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	=CH-		ebenso
I-36	II-2 + III-15		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	=CH-		gelb-orange
I-37	II-14 + III-16		-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	=CH-		orange-rot

Farb- stoff	Ausgangsmateria- lien (Formel (II)+ Formel (III))	R	(L)-SO <sub>3</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub>	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gela- tine- films
I-38	II-26 + III-17	-NHCOCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	-CH-		orange
I-39	II-31 + III-18	-NHCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CHSO <sub>3</sub> H	-CH-		ebenso
I-40	II-38 + III-19		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	-CH-		ebenso
I-41	II-43 + III-20	-NHCONH <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	-CH-		ebenso
I-42	II-48 + III-20	-NHCONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K	-CH-		ebenso


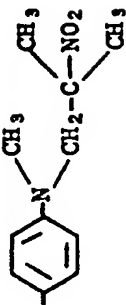
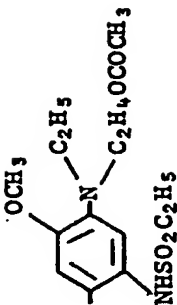

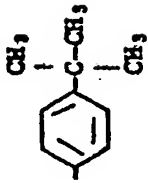

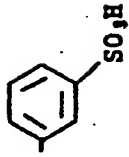

Farb- stoff	Ausgangsmateria- lien (Formel (II)+ Formel (III))	R	(L)-SO <sub>3</sub> <sup>M</sup>	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub> -	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d.Gela- tine- films
I-43	II-55 + III-22		$\text{-CH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{SO}_3\text{H}$	-CH-		gelb
I-44	II-3 + III-25		$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_2\text{SO}_3\text{H)CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	-C H-		rot- orange
I-45	II-15 + III-26		$\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	-CH-		orange
I-46	II-27 + III-27	$\text{-O(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3\text{K}$	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{SO}_3\text{K}$	-CH-		ebenso
I-47	II-33 + III-28	-SH	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH-SO}_3\text{K}$	-CH-		ebenso

2435888

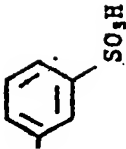
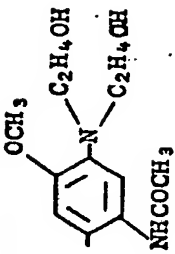

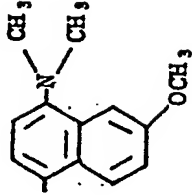
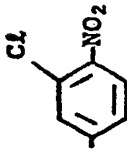
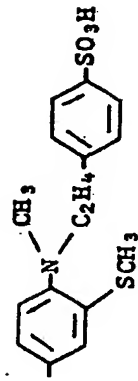
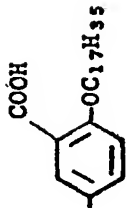
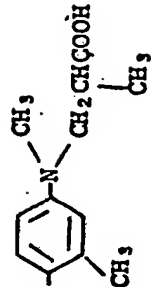
Farb- stoff	Ausgangsmateria- (Formel (II)+ Formel (III))	R	(L)-SO <sub>3</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub> -	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gela- tine- films
I-48	II-39 + III-28	-SH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	-CH-		orange
I-49	II-44 + III-29	-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> HN	-CH-		ebenso
I-50	II-49 + III-30	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	-CH-		ebenso
I-51	II-56 + III-31	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	-CH-		gelb
I-52	II-11 + III-31	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	-CH-		gelb- orange

- 52 -

2435888

Farb- stoff	Ausgangsmateria- lien (Formal (II)+ (III))	R	(L)-SO <sub>3</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub> -	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gela- tine- filma
I-53	II-16 + III-32		$-\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{K}$   $\text{CH}_3$	=CH-		gelb- orange
I-54	II-28 + III-33	-NHCSNH <sub>2</sub>	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$	=CH-		ebenso
I-55	II-34 + III-34	-S-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -	$-(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{H}$	=CH-		ebenso
I-56	II-40 + III-36		$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$	=CH-CH=CH-		purpur- blau
I-57	II-45 + III-37		$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$	=CH-		rot- orange

409886/1344

Farbstoff	Ausgangsmaterialien (Formel (II)) + Formel (III))	R	(I)-SO <sub>3</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub> -	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gelatine-films
I-58	II-50 + III-37		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	=CH-		rot-orange
I-59	II-57 + III-38		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHSO <sub>3</sub> Na   CH <sub>3</sub>	=CH-		rot
I-60	II-12 + III-39		-CH=CH-C=CH-SO <sub>3</sub> H   CH <sub>3</sub>	=CH-		rot-orange
I-61	II-17 + III-40		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	=CH-		ebenso


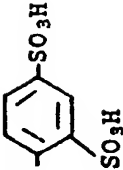
2435888

409888/1344

Farbstoff	Ausgangsmaterialien (Formel (II)) + Formel (III))	R	(L)-SO <sub>3</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub> -	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gelatine-films
I-62	II-29 + III-40		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> K	-CH-		rot-orange
I-63	II-35 + III-41		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Ca/2	-CH-		ebenso
I-64	II-41 + III-42		-CH=CH-SO <sub>3</sub> K	-CH-		ebenso
I-65	II-46 + III-43		-CH2CH(OH)CH2SO3K	-CH-		purpur-rot



2435888

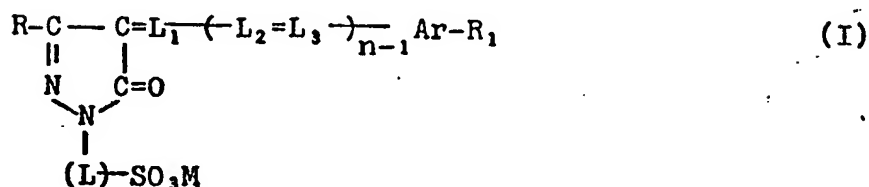
Farbstoff	Ausgangsmaterialien (Formel (II) + Formel (III))	R	(L)-SO <sub>3</sub> M	=L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub> =L <sub>3</sub> -	-Ar-R <sub>1</sub>	Farbe d. Gelatinefilms
I-66	II-58 + III-44	$\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$	=CH-		gelb

409886/1344

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne dass sie hierauf beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Farbstoff der allgemeinen Formel

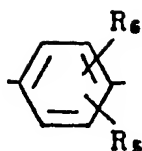


worin R eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, Carboxylgruppe, Alkoxy-carbonylgruppe, Aryloxy-carbonylgruppe, Carbamoylgruppe, Arylamino-carbonylgruppe, Hydroxylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, Aminogruppe, Alkylthiogruppe, Mercaptogruppe, Sulfamoylgruppe, Arylamino-sulfonylgruppe, Ureylengruppe oder Thioureylengruppe, Ar eine Arylengruppe, R<sub>1</sub> eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub>, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils eine Methingruppe, L eine Alkylengruppe, M eine Wasserstoffatom, ein Alkaliatom, ein Erdalkaliatom, eine Ammoniumgruppe oder eine organische Aminogruppe und n die Zahlen 1 oder 2 bedeuten.

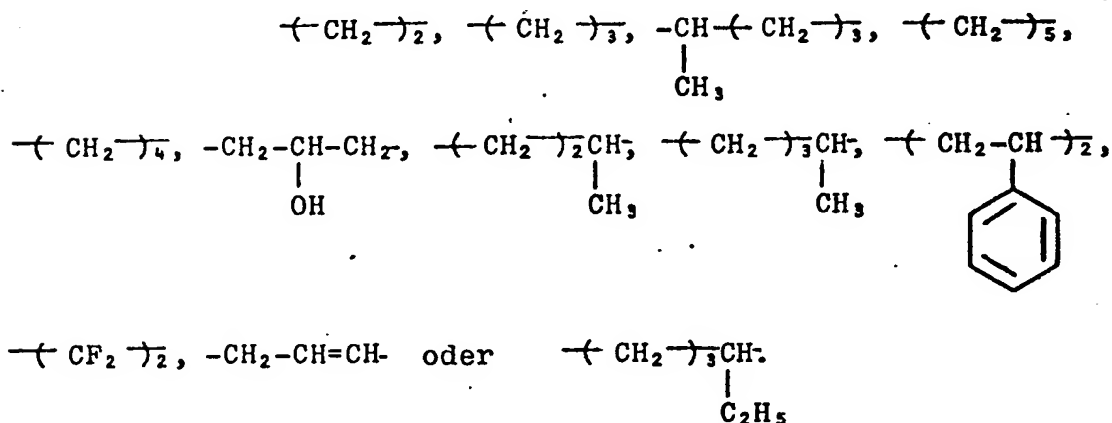
2. Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass L<sub>3</sub> der allgemeinen Formel (I) aus =CH- besteht.

3. Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass L<sub>1</sub> der allgemeinen Formel (I) aus =CH- oder =C-  
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \end{array}$  besteht.

4. Farbstoff nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Ar der allgemeinen Formel (I) durch eine Gruppe der Formel



5. Farbstoff nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass L der allgemeinen Formel aus einer der folgenden Gruppierungen besteht:

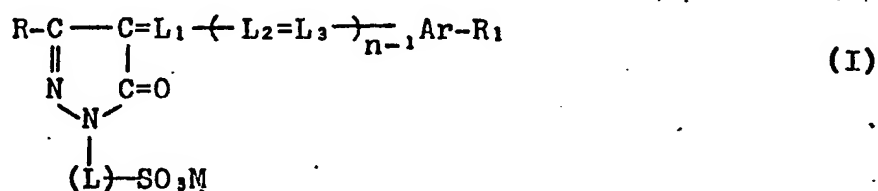


2435888

6. Farbstoff nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff aus einem Benzylidenfarbstoff besteht.

7. Farbstoff nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff aus einem Cinnamylidenfarbstoff besteht.

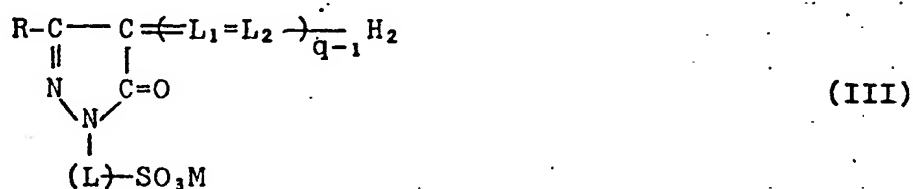
8. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe, Arylgruppe, Carboxylgruppe, Alkoxy-carbonylgruppe, Aryloxycarbonylgruppe, Carbamoylgruppe, Arylamino-carbonylgruppe, Hydroxylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, Aminogruppe, Alkylthiogruppe, Mercaptogruppe, Sulfamoylgruppe, Arylamino-sulfonylgruppe, Ureylengruppe oder Thioureylengruppe, Ar eine Arylengruppe, R<sub>1</sub> eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub>, die gleiche oder unterschiedlich sein können, jeweils eine Methingruppe, L eine Alkylengruppe, M ein Wasserstoffatom, ein Alkaliatom, ein Erdalkaliatom, eine Ammoniumgruppe oder eine organische Aminogruppe und n die Zahlen 1 oder 2 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aldehydverbindung entsprechend der allgemeinen Formel



und ein Pyrazolonderivat mit einer Sulfoalkylgruppe  
entsprechend der allgemeinen Formel



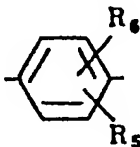
kondensiert werden, worin R, Ar, R<sub>1</sub>, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L und M in den allgemeinen Formeln (II) und (III) die gleiche Bedeutung wie bei der allgemeinen Formel (I) besitzen und p und q jeweils 1 sind, falls n den Wert 1 hat, und p den Wert 1 und q den Wert 2 oder p den Wert 2 und q den Wert 1 haben, falls n den Wert 2 hat.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung eingesetzt wird, worin L<sub>3</sub> in der allgemeinen Formel die Bedeutung =CH- hat.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung eingesetzt wird, worin L<sub>1</sub> der allgemeinen Formel die Bedeutung =CH- oder =C- hat.



11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen eingesetzt werden, worin Ar der allgemeinen Formeln eine Gruppierung der Formel

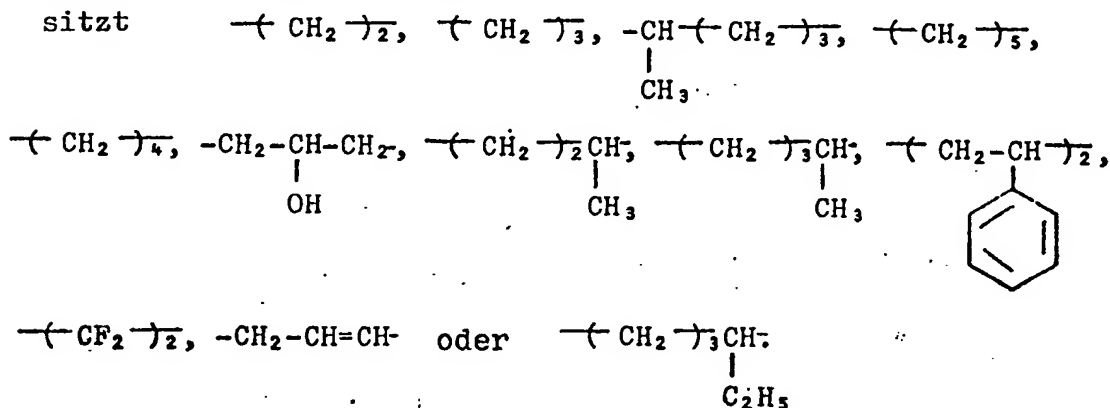


darstellt, worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> ein Wasserstoffatom, eine niedrigere Alkylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Acylaminogruppe, eine niedrigere Alkoxygruppe, eine Alkylthio-

2435888

gruppe, eine niedere Alkoxy-carbonylaminogruppe, eine Nitrogruppe, eine niedere Alkylsulfonylaminogruppe, eine Hydroxylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten oder die Reste  $R_5$  und  $R_6$  unter Bildung eines 6-gliedrigen Ringes vereinigt sein können.

13. Verfahren nach Anspruch 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen eingesetzt werden, worin L in den allgemeinen Formeln die folgenden Bedeutungen besitzt



14. Verfahren nach Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in einem Lösungsmittel, welches zur Auflösung der Aldehydverbindung der allgemeinen Formel (II) und des Pyrazolonderivates der allgemeinen Formel (III) fähig ist, durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein Alkohol, ein Äthylenglykolmonoalkyläther, ein Amid, ein Äther, Dimethylsulfoxid, Chloroform oder eine organische Carbonsäure verwendet werden.

16. Verfahren nach Anspruch 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Gegenwart von Pyridin, Piperidin, Diäthylamin, Triäthylamin, Ammoniakgas oder Kaliumacetat als Reaktionsbeschleuniger durchgeführt wird.

409886/1344

17. Verfahren nach Anspruch 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molarverhältnis der Aldehydverbindung der allgemeinen Formel (II) zu dem Pyrazolonderivat der allgemeinen Formel (III) im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 angewandt wird.